

· 综 述 ·

高分子稀溶液的多尺度模型研究进展

李俊杰^{1,3}, 张 颖^{2,3*}

(1. 厦门大学数学科学学院, 2. 厦门大学材料学院, 3. 福建省特种先进材料重点实验室(厦门大学), 福建 厦门 361005)

摘要: 高分子稀溶液的结构流变学模型是复杂流体多尺度模型的重要基础, 其多年来的成就难掩其近线性、近平衡的局限和数学上的不足. 介绍了研究高分子稀溶液微宏观(多尺度)模型的新进展, 包括确定性和随机性 2 种形式的本构模型; 综述了哑铃分子多尺度模型在数学分析和数值模拟进展以及微观模型的约化及封闭近似等研究工作.

关键词: 微-宏观模型; Brownian 动力学模拟; 方差缩减; 维数灾难; 封闭近似

中图分类号: O 631.4

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2013)02-0289-08

高分子稀溶液的动力学理论可追溯到 20 世纪 40 年代^[1-2], 其思想方法的实质是从微观离散的分子力学模型出发, 用一种非平衡态统计力学和连续介质力学结合的方法, 导出流体的宏观力学性质的本构方程, 结合经典的 NS 方程, 研究高分子的应力贡献和高分子构型形变的关系, 这种方法开辟了高分子结构流变学领域. 50 年代 Rouse^[3] 提出研究高分子稀溶液哑铃模型, 继而推广到珠簧链模型, 接着 Lodge 等^[4] 和 Mcleish 等^[5] 引入流体力学相互作用. 此后由 Lodge 等^[4] 导出了显式的流变学本构方程, 并给出了黏性流场下的物料函数的解析表达式. 20 世纪 70 年代以来高分子稀溶液的理论结构逐步完善, 并进行了细致的实验检验, 针对不足之处又有各种新的探索, 得到了不断修正的连续介质力学的物理模型^[2]. 在 高分子稀溶液的理论基础上, 人们发展了高分子亚浓溶液和浓溶液^[5]. 由于早期模型建立都是简单地考虑均匀流场, 为了得到宏观本构方程, 必须对单一粒子分布函数的扩散方程取系综, 而方程本身由于珠子之间非线性的熵弹性力, 及两粒子相互作用分布函数的存在, 很难得到精确的本构方程, 许多模型只能采取一些十分粗糙的假定, 得到封闭近似的基本方程组. 为了检验封闭近似的合理性, 需要将分子模型的数值模拟与流动守恒方程的数值解相结合, 这是建立高分子稀溶液的多尺度模型的目的之一. 近年来, 多尺度模型和数值模拟在预

测微流场或受限流下的高分子流变行为得到了广泛的关注并取得一定的进展^[6-7]. 研究表明, 高分子稀溶液在微尺度下的流变行为与在宏观尺度下有很大不同, 一些在宏观尺度下被忽略或者粗化, 平均化的因素, 如壁面滑移、流动诱导相分离等, 在微尺度下可能会有显著的影响, 因此需要考虑更低时间或者空间尺度的理论模型和实验表征仪器^[8-9]. 本文将从 Bird 等^[10] 建立的广义相空间下的运动学理论出发, 总结高分子稀溶液动力学多尺度模型的解的性质的研究工作、数值模拟进展, 以及模型约化和已有的各种封闭近似. 常用的聚合物分子力学模型有珠杆链模型和珠簧链模型 2 种^[11]. 这 2 种模型描述了 2 种分子内部相互作用力: 模型约束或各种弹簧力. 每一对珠杆代表高分子的一库恩长度, 由若干个库恩长度组成的一个统计链段或亚分子表示的是一对珠簧, 从而把高分子链抽象为珠簧链. 由于珠簧链模型一般被视为珠杆链模型的粗化的结果^[11], 本文仅考虑高分子稀溶液的珠簧链模型, 而链式模型的链只有 2 个珠子组成时, 链式模型就是哑铃模型. 为简便计, 下面仅以哑铃式分子模型为例来介绍相应的微-宏观流变模型的研究进展.

1 哑铃式分子模型的微-宏观描述

哑铃分子模型的稀溶液, 不考虑化学反应, 其在相空间的分布函数满足

$$\frac{df}{dt} \equiv \frac{\partial f}{\partial t} + Lf, \quad (1)$$

其中 L 是 Liouville 算子, 具体形式^[12] 为

$$L = - \sum_{\alpha} \sum_i \left\{ \frac{1}{m^{\alpha}} \mathbf{p}^{\alpha i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_c^{\alpha i}} + \frac{4}{m^{\alpha}} \mathbf{P}^{\alpha i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{Q}^{\alpha i}} + [\mathbf{F}^{(e)\alpha i} + \mathbf{F}^{\alpha i}] \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_c^{\alpha i}} + [\mathbf{F}^{(\varphi)\alpha i} + \mathbf{F}^{(e)\alpha i} + \mathbf{F}^{(d)\alpha i}] \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}^{\alpha i}} \right\}, \quad (2)$$

其中 $(\mathbf{r}_c^{\alpha i}, \mathbf{Q}^{\alpha i}, \mathbf{p}_c^{\alpha i}, \mathbf{P}^{\alpha i})$ 表示物质 α 的哑铃分子 i 在相空间的点,即 $\mathbf{r}_c^{\alpha i}$ 表示从给定原点到物质 α 的哑铃分子 i 的质心的向量, $\mathbf{Q}^{\alpha i}$ 表示哑铃分子 i 的第1个珠子指向第2个珠子的连接向量, $(\mathbf{p}_c^{\alpha i}, \mathbf{P}^{\alpha i})$ 是 $(\mathbf{r}_c^{\alpha i}, \mathbf{Q}^{\alpha i})$ 对应的动量向量, m^{α} 表示物质 α 的一个哑铃分子的质量, $\mathbf{F}^{(e)\alpha i}$, $\mathbf{F}^{\alpha i}$ 分别表示外部的作用势和其他哑铃分子对哑铃分子 i 在质心处施加的力, $\mathbf{F}^{(\varphi)\alpha i} + \mathbf{F}^{(e)\alpha i} + \mathbf{F}^{(d)\alpha i}$ 是哑铃分子 i 内的2个珠子之间力的总和。

仅考虑2个粒子之间的作用,定义单一粒子的相空间分布函数为

$$f_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}, \mathbf{p}, \mathbf{P}, t) = \langle \sum_i \delta(\mathbf{r}_c^{\alpha i} - \mathbf{r}) \delta(\mathbf{Q}_c^{\alpha i} - \mathbf{Q}) \delta(\mathbf{p}_c^{\alpha i} - \mathbf{p}) \delta(\mathbf{P}_c^{\alpha i} - \mathbf{P}) \rangle, \quad (3)$$

其中 $\langle B \rangle = \int B f(x, t) dx$ 表示对 B 取系综平均, x 表示相空间的点,故单一粒子的分布函数满足:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} f_{\alpha} + \left(\frac{1}{m^{\alpha}} \mathbf{p} \cdot \nabla f_{\alpha} \right) + \frac{4}{m^{\alpha}} \mathbf{P}^{\alpha i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{Q}} f_{\alpha} + \\ \left(\mathbf{F}^{(e)} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} f_{\alpha} \right) + [\mathbf{F}^{(e)\alpha i} + \mathbf{F}^{\alpha i}] \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} f_{\alpha} + \\ [\mathbf{F}^{(\varphi)\alpha i} + \mathbf{F}^{(e)\alpha i} + \mathbf{F}^{(d)\alpha i}] \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} f_{\alpha} = 0. \end{aligned} \quad (4)$$

单一粒子的分布函数的扩散方程是多体系统最重要的动力学方程之一^[13].通过该方程,适当选取动力学变量的系综,可以得到一系列流体动力学方程和输运方程组^[10].

对单一粒子分布函数的扩散方程两边在动量空间进行积分,得到哑铃模型在位形空间的分布函数^[10]

$$\frac{\partial \Psi_{\alpha}}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot ([\dot{\mathbf{r}}]^{\alpha} \Psi_{\alpha}) - \frac{\partial}{\partial \mathbf{Q}} \cdot ([\dot{\mathbf{Q}}]^{\alpha} \Psi_{\alpha}), \quad (5)$$

其中

$$[B]^{\alpha} = \iint B f_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}, \mathbf{p}, \mathbf{P}, t) d\mathbf{p} d\mathbf{P},$$

$$\Psi_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}, t) = \iint f_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}, \mathbf{p}, \mathbf{P}, t) d\mathbf{p} d\mathbf{P}.$$

对单一粒子分布函数的扩散方程两边乘以 $\mathbf{P}$,可得到动量方程,忽略掉惯性项,假定 $\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2 \approx -\nabla \mathbf{v}_c \cdot \mathbf{Q}$ 和 $\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2 \approx 2\mathbf{v}_c$ 即认为速度场在哑铃尺度上是线性变化的,由得到的广义的力平衡方程可以求出

$$\begin{aligned} [\dot{\mathbf{r}}]^{\alpha} &= \mathbf{v}(\mathbf{r}) - \frac{kT}{2\zeta} \frac{\partial \ln \Psi_{\alpha}}{\partial \mathbf{r}}, \\ [\dot{\mathbf{Q}}]^{\alpha} &= (\nabla \mathbf{v})^{\top} \cdot \mathbf{Q} \Psi_{\alpha} - \frac{2kT}{\zeta} \frac{\partial \ln \Psi_{\alpha}}{\partial \mathbf{Q}} - \frac{2}{\zeta} \mathbf{F}^{\alpha}, \end{aligned} \quad (6)$$

式中 k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度, $\mathbf{Q}$ 为哑铃的位形向量, $\mathbf{F}^{\alpha}$ 为弹簧张力, $\mathbf{v}$ 为溶液速度, ζ 为球的阻力系数.在线性变化基础上,若考虑速度场在哑铃尺度上的额外变化即哑铃分子的小球对溶剂流动的干扰,穿过分子链的流体流速要比流经分子链外部时缓慢,这种作用称“流体动力学相互作用”,可以用 Oseen-Burgers 张量或者它的不变量来描述^[10].

分布函数扩散方程可写成标准的 Fokker-Planck 形式^[14]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi_{\alpha}}{\partial t} &= - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\mathbf{v} \Psi_{\alpha}) + \frac{kT}{2\zeta} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \Psi_{\alpha} - \\ &\frac{\partial}{\partial \mathbf{Q}} \cdot \left((\nabla \mathbf{v})^{\top} \cdot \mathbf{Q} - \frac{2}{\zeta} \mathbf{F}^{\alpha} \right) \Psi_{\alpha} + \frac{2kT}{\zeta} \frac{\partial}{\partial \mathbf{Q}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{Q}} \Psi_{\alpha}. \end{aligned} \quad (7)$$

如果考虑位形分布函数与空间位置无关即式(7)右边第二项的扩散项为零,则简化的方程对应的伊藤随机微分方程(Brownian 动力学方程)^[15]为

$$d\mathbf{Q}_t = \left((\nabla \mathbf{v})^{\top} \cdot \mathbf{Q}_t - \frac{2}{\zeta} \mathbf{F}^{\alpha} \right) dt + \sqrt{\frac{4kT}{\zeta}} d\mathbf{W}_t, \quad (8)$$

其中 $\mathbf{Q}_t$ 是随机变量, $\mathbf{W}_t$ 是标准维纳过程.考虑恒温下的宏观的流体力学方程组:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{u} &= 0, \\ \rho \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \right) &= -\nabla p + \eta_s \Delta \mathbf{u} + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}, \end{aligned} \quad (9)$$

这里 η_s 是溶剂黏度, $\boldsymbol{\tau}$ 是高分子链(哑铃)对应力的贡献部分,它需要微观尺度下的系综表达,其确定性表达为:

$$\boldsymbol{\tau} \equiv -kT \int \Psi_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}, t) d\mathbf{Q} + \int \mathbf{Q} \otimes \mathbf{F}^{\alpha}(\mathbf{Q}) \Psi_{\alpha} d\mathbf{Q}, \quad (10)$$

其中珠子数密度 $n(\mathbf{r}, t) \equiv \int \Psi_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}, t) d\mathbf{Q}$,和随机性表达为

$$\boldsymbol{\tau} \equiv -nkT\mathbf{I} + E(\mathbf{Q}_t \otimes \mathbf{F}^{\alpha}(\mathbf{Q}_t)), \quad (11)$$

需要说明的是,基于分布函数的应力定义是更一般性的,即使在简单剪切流场,它允许应力在空间上的非均匀性,而基于随机变量的应力定义假定了粒子数密度的均一性和应力的局部均一性.在后面 Brown 动力学模拟会详细介绍这一点.为修正这一点, Schieber^[16]提出了完全非均一的 Langevin 方程,但未见相应的数值结果的文献报道.

显然,方程(7),(9)和(10)是一组以确定性方式描述物理过程的方程组,而方程(8),(9)和(11)是一组以随机性方式描述物理过程的方程组,我们分别称它们为确定性微-宏观模型和随机性微-宏观模型.为

使上述方程组完备,需要确定弹簧张力 $\mathbf{F}^e$. 最简单的弹簧张力是 Hookean 弹簧张力,即弹簧张力与位形矢量成正比^[11],通常表示为 $\mathbf{F}^e = H\mathbf{Q}$. 该模型简单,但由于其剪切黏度是常数,不能预测剪切变稀,以及假设哑铃(链)可以被无限拉伸,导致在高拉伸速率下拉伸黏度无限增大. 为了克服这些弊端,用非线性弹簧力关系限制哑铃拉伸在一临界长度, Bird 等^[10]用逆 Langevin 函数 $L^{-1}()$ 来描述弹簧张力. 这里

$$L(\beta) \equiv \coth \beta - \frac{1}{\beta}, \coth \beta \equiv (e^{\beta} + e^{-\beta}) / (e^{\beta} - e^{-\beta}),$$

因为 $L^{-1}()$ 不是 $\mathbf{Q}$ 的解析函数, Warner^[17] 提出用逆 Langevin 函数 $L^{-1}()$ 的近似表达式 $\mathbf{F}^e(\mathbf{Q}) = \frac{H}{1 - (\mathbf{Q}/\mathbf{Q}_s)^2} \mathbf{Q}$ 来描述弹簧张力,称之为 FENE(finitely extensible nonlinear elastic) 弹簧张力. FENE 近似已被广泛地应用在高分子稀溶液理论模型中. 为了改进对弹簧张力的描述, Cohen^[18] 提出 $\mathbf{F}^e(\mathbf{Q}) = \frac{1}{3}H\mathbf{Q} + \frac{2}{3} \frac{H}{1 - (\mathbf{Q}/\mathbf{Q}_s)^2} \mathbf{Q}$, 称为 Pade approximation^[11]. 显然,该模型可视为线性 Hookean 力和非线性 FENE 力的一个线性组合.

2 哑铃分子的多尺度模型的数学分析和数值模拟进展

2.1 解的性质

几乎所有研究高分子稀溶液的多尺度模型的解的性质工作仅考虑均匀流场或者局部均匀流场(忽略 Fokker-Planck 方程的分布函数的空间扩散项,即式(7)右边第二项). 需要提到的是, Barrett 等^[19]考虑了一般性的非均一流场的 FENE-确定性微宏观模型,把 Friedrichs 方向软化因子^[19]替换成它的各向同性部分,修正了应力的 Kramers 表达形式,得到了模型的全局弱解存在性. 不同的正则化处理的研究参见文献[20-21]. 在最新的研究工作中, Masmoudi^[22]证明了不考虑扩散项时 FENE 确定性微宏观模型的整体弱解存在,有意思的是, Barrett 和 Suli^[20]认为考虑扩散项使得 FENE 确定性微宏观模型的解的分析变得更简单,特别地, Barrett 和 Suli^[23]考虑了高分子稀溶液的密度和溶剂黏度都可变的 FENE 确定性微宏观模型的整体弱解存在性. 李铁军和张平文^[24]、Barrett 和 Suli^[25]以及 Bris 和 Lelièvre^[26]则综述了微-宏观模型的解的性质的详细进展.

2.2 Brownian 动力学模拟

FENE-随机性微-宏观模型的数值模拟是在宏观尺度上采用有限元方法计算速度场,而在微观尺度利用随机模拟方法计算大量聚合物分子的构型,然后计算其系综平均,得到聚合物分子对应力的贡献,从而避开了需要封闭近似的本构方程^[15]. 宏观尺度的 NS 方程的数值方法已经得到了很多的发展,故这里仅关注 Langevin 方程(8)的 Brown 动力学模拟的进展^[27-28], Laso 和 Ottinger^[29]最早提出 Lagrangian 体系下的 Brownian 动力学模拟,其中一个特点是必须跟踪每个元胞的粒子的轨迹,每一个时间步长统计进出元胞的粒子数,离开元胞的粒子都假定跑到最邻近的元胞(一级近似),由元胞内大量粒子样计算一些矩量,获得宏观的聚合物应力,用于流动求解. 该方法称为 CONNFFESSIT (calculation of non-Newtonian flow: finite elements and stochastic simulation technique), 最初开始计算的是一维 start-up 平面 Couette 流,后来推广到二维流动,在标准有限元程序包中加入分子模型位形变化的直接模拟,采用 Hookean 哑铃,计算 4:1 轴对称收缩流^[30]. Öttinger^[15]系统地完善了该方法的理论框架,并应用到高分子其他模型的多尺度模拟,近 20 年来大量研究高分子流体的微观宏观模型选择用 CONNFFESSIT 方法做数值模拟和考查封闭近似的准确性. Lagrangian 体系下的 Brownian 动力学模拟的缺点是必须跟踪每个粒子,这样使得 Langevin 方程的随机项对应的 Brownian 运动具有空间依赖性,使得计算量变得非常繁重,而且粘弹性应力的统计误差比较大^[31]. 控制噪音带来的误差即方差缩减方法有 2 种:1) 是考虑 Brownian 运动的空间相关性,该方法来源于重要采样原理,其前提是初始的随机变量与空间无关和局部空间内的 Brownian 运动是相同的, Jourdain 等^[32]讨论了这个假设的合理性. 2) 控制变量方法^[33], 假设 X 和 Y 是随机变量,计算 X 的期望用公式

$$E(X) = E(X - Y) + E(Y), \quad (12)$$

其中 $E(X - Y)$ 用随机模拟的方式计算, $E(Y)$ 的计算是确定性的. 如何寻找好的控制变量 Y 是关键,同时控制变量 Y 往往是封闭近似得到宏观本构方程一个很好的选择. 对于 FENE 哑铃分子模型,控制变量 Y 对应的封闭近似模型有 Oldroyd-B, FENE-P, FENE-L, FENE-S, FENE-D 等^[34-38]. CONNFFESSIT 方法的突破性进展是采用关联局部系综(correlated local ensembles), 即假设每个物元或者拉格朗日粒子的初始值由哑铃分子构成的局部系综是相同的,该方法首

次应用在 Hulsen 等^[39]提出的 Brownian configuration field(BCF), 该方法是对关联局部系综在欧拉形式下的实现, 改善了应力和速度在空间上的光滑性, 它不需要跟踪粒子的轨迹, 大大减少了计算量. 接着, Halin 等^[40]提出关联局部系综在拉格朗日形式下实现的方法即 Lagrangian particle method(LPM), 在此基础上 Gallez 等^[41]提出了自适应的 Adapative LPM(AL-PM), Wapperom 等^[42]发展了向后跟踪的 LPM(Backward LPM, BLPM). 关联局部系综会带来少许人工的空间相关性^[28], 故其不能应用于流场的尺度和高分子尺度在同一数量级的情况. Langevin 方程的时间离散对计算的影响也得到了大量的研究. 时间步进方法从最早的显式方法, Ottinger 的预估校正^[15], 发展到 Laso 等^[43-44]的完全隐式. 在 CONNFESSIT 基础上, Prieto 等^[45]首次提出对宏观的守恒定律方程用 semi-Lagrangian 方法, 该方法可以解 Weissenberg 数达 444 的强流场问题. 基缩减方法在参数化的随机微分方程的应用^[46-47], 也已经推广到 FENE 随机性微-宏观模型^[48-49].

2.3 Fokker-Planck 方程的数值方法

FENE-Fokker-Planck 方程的直接数值模拟工作近年来才得以重视^[14]. 原因在于 FENE 哑铃模型拓展到 FENE 珠簧链模型, 链上的珠子数增多使得 Fokker-Planck 方程的维数大大增加, 方程的离散变得非常困难^[28,33]. 另一个难点在于数值方法必须考虑位形分布函数的非负性和归一化. 但微观-宏观确定性模拟方法也具有特定的优点: 首先, 该方法直接计算 Fokker-Planck 方程, 与随机模拟方法相比, 它的计算结果不会出现随机噪声, 其次在相同的计算条件下, 其计算结果的精度和计算效率均优于随机模拟方法. 早期的工作由 Warner^[17]研究了稳定剪切流和小振幅振荡剪切流下的哑铃 Fokker-Planck 模型的数值解. MIT 的 Armstrong 研究小组^[46-47]用不连续的 Galerkin 方法对哑铃 Fokker-Planck 方程进行空间离散, 用 Daubechies 小波基函数表示构型向量. Jendrejack 等^[50]用算子分裂方法把 Fokker-Planck 方程分为对流和扩散两部分, 扩散部分用 Brownian configuration field 方法, 对流部分用 Legendre 多项式以基函数的谱方法. 这种方法改善了单纯用 Brownian 动力学模拟造成的空间光滑性损失. 类似的, Chauvière 等^[51]用时间分裂方法也能改善光滑性损失的情形.

对于高维的 Fokker-Planck 方程, 如 $d+1$ 个珠子构成的一珠簧链, 假定边界的一个维度的网格点数是 N , 传统的完全张量积需要 $O(N^d)$ 基函数, Fokker-

Planck 方程的数值解的计算复杂度与存贮复杂度随维数指数增长, 这会造成所谓的“维数灾难”, 为克服或减弱维数灾难, 一种方法是稀疏网格方法^[52-53], 仅需要 $O(N \cdot (\log N)^{d-1})$ 基函数, 若基函数为分段线性函数, 收敛速度则为 $O(N^{-2} \cdot (\log N)^{d-1})$, Delaunay 等^[54]用稀疏张量积空间来表示分布函数, 求解 6 个珠子组成的珠簧链 Fokker-Planck 方程, 得到在稳态简单剪切流下的数值解. 虽然稀疏网格方法的收敛速度基本与空间维度无关, 但前面的常数随 d 指数增长, 自适应方法并不能有效地改善这一点^[55], 稀疏网格方法仅局限在中等维数($d < 21$)的问题^[56]. 另一种方法是低秩分解算法^[57], 其思想是对未知量进行独立表示^[58], 通过迭代小于容许的误差选择最优的张量积, 若分布函数可用 d 个单变量函数的乘积的 M 项加和表示, 则 Fokker-Planck 的自由度为 $M \times N \times d$, Ammer 等^[57]最早应用低秩分解方法解 FENE-确定性微-宏观模型, 不同于经典数值方法的形函数, 这些单变量函数是未知的先验(unknown a priori), 需要先对 Fokker-Planck 方程的弱形式进行近似的独立表示, 再解得到的非线性代数方程组. 应用低秩分解算法是解长珠簧链 Fokker-Planck 方程的新方向^[59], Chines-ta 等^[60]提出的更一般的高维问题的数值方法 PGD(proper generalized decomposition), 进行模型的空间维度约化, 可以解决百维级别的复杂问题^[61].

3 模型约化和封闭近似

封闭近似是分布函数到矩的桥梁^[62]. 哑铃的位形分布函数的扩散方程里的非线性弹簧力使得位形分布函数的矩满足的方程不封闭. 一般说来, 我们提到的哑铃模型封闭近似是从单一粒子分布函数到位形矢量的矩. 位形矢量的二阶矩分别直接关联高分子的构型张量, 由于 FENE 哑铃位形分布函数的扩散方程包含 $\langle \frac{HQ \otimes Q}{1 - |Q|^2/Q_0^2} \rangle$ 的项, 因而得到的方程不封闭^[35]. 不考虑分布函数的物理空间扩散项, 直接平均化 $\langle \frac{HQ \otimes Q}{1 - |Q|^2/Q_0^2} \rangle \approx \langle QQ \rangle \frac{H \langle Q \otimes Q \rangle}{\langle 1 - |Q|^2/Q_0^2 \rangle}$, 可得到宏观的 FENE-P 本构方程^[34], 在 FENE-P 模型基础上的修正的模型有 FENE-CR, FENE-P-B 等^[63], 但此类修正不是直接从分布到矩的封闭近似. FENE-P 模型可看成单参数分布函数的二阶矩封闭近似得到的结果^[35]. 引入参数分布得到封闭方程是非平衡态统计热力学的常用的方法^[62], 在分子动力学有非常广泛的应用. 该

方法的思想是用 n 个待定宏观状态变量组成的集来描述构型分布函数, 根据 Verleye 等的方法^[64], 限制位形分布函数的容许空间在 m 个参数的正则分布子集来得到封闭的宏观本构方程. 选取偶次矩为宏观状态变量, 即 $\langle Q^{2k} \rangle_p, k=1, \dots, n$, 其中 p 表示 m 个参数组成的参数集, 可得到一系列的封闭模型, 如 FENE-P^[35], FENE-L^[35] 和 FENE-LS^[36] 等. Yu Peng 等^[37] 提出了一类光滑的参数分布函数, 其形式为一平衡态高斯分布的形式乘以一个代数多项式因子, 最大的特点是宏观状态变量的选取不单单是 Q 的偶次矩, 在二维流场情况下, 用标量形式的宏观变量 $\langle Q^2 \rangle_p, \langle Q_1^2 - Q_2^2 \rangle_p, \langle Q_1 Q_2 \rangle_p$ 得到 FENE-S 模型及在此模型上改进的 FENE-SM 和 FENE-D 模型^[65], 改进后的 FENE-D 模型考虑了在高剪切速率或高拉伸速率下分布函数的峰位的变化, 可以很好地模拟 FENE 流体在二维稳态强流场的流变行为^[38]. 该类模型目前还没有推广到三维流场. 类似的在其他多尺度模型里如液晶高分子等, 通过显式的参数分布函数形式, 选取恰当的宏观状态变量, 可得到封闭的本构方程^[1]. 高分子稀溶液中, 除了 FENE 模型的封闭近似, 考虑流体力学相互作用, Öttinger^[66] 用高斯近似方法考虑了有流体力学相互作用的 Hookean 哑铃稀溶液模型, 得到了宏观的本构方程. 同样的方法推广到有排除体积效应的 Hookean 哑铃稀溶液模型. 类似地假定位形分布函数是高斯分布的做法也成功地应用在高分子稀溶液各类模型的流体力学相互作用、排除体积、内粘滞黏度的封闭近似^[67]上. 这些宏观本构方程在强流场下的适用性可以用微观宏观多尺度模型的数值解进行验证.

好的封闭近似应不仅仅是数学上的近似, 同时也需要考虑热力学结构上的自洽^[62]. 微观模型约化的一个重要途径是基于时间尺度的分离, 即假设微观模型的自由度可分成“快”和“慢”两类, 快的自由度可认为在宏观尺度上是平衡的, 因此宏观模型仅与慢自由度所在的低维流形有关^[68]. 拟平衡近似(也叫最大熵原理或广义正则系综)可用来确定这个低维流形. 应用拟平衡近似, Ilg 等^[69] 选取宏观状态变量 $\langle Q^{2k} \rangle_\Lambda, k=1, \dots, n$, 其中 Λ 是拉格朗日乘子, 把 FENE 势函数的矩近似成宏观状态张量的迹的函数, 得出参数分布函数的显式表达式, 为一对称的高斯分布函数. Wang Han 等^[70] 则用分段线性逼近近似求得 Λ , Hyon 等^[71] 则在 Wang Han 的 FENE-QE 基础上用近似的显式参数分布函数, 类似于 FENE-S 模型所用的形式, 得到 FENE-MEP 模型. 3 种方法的不同关键在于宏观状态变量即矩的选取及如何求 Λ . 从分布函数到矩的封闭

过程即模型约化的准确度可由 Gorban 和 Karlin^[72] 提出的不变流形方法. 模型约化的动态方差小于容许的误差值表明封闭近似是合理的. 近年来, 由 Allan^[73], Morrison^[74] 提出的 Metriplectic 结构, 在耗散体系里, 可以自然地嵌入能量守恒及熵增加热力学性质, Miroslav 和 Öttinger^[75-76] 提出了 GENERIC (general equation for the nonequilibrium reversible-irreversible coupling) 热力学框架, 动力系统方程的结构可由熵守恒的泊松括号和能量守恒的耗散括号组成, 应用投影算子技巧, 在描述复杂流体的多尺度模型上已经取得非常大的成功^[77]. 基于非平衡热力学结构的多尺度描述高分子流体, 以及相应的微观模型的约化, 封闭近似将会得到更多的关注.

参考文献:

- [1] Doi M, Edwards S F. The theory of polymer dynamics [M]. New York: Oxford University Press, 1988.
- [2] 许元泽. 高分子结构流变学 [M]. 成都: 四川教育出版社, 1988.
- [3] Rouse P E. A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers [J]. The Journal of Chemical Physics, 1953, 21(7): 1272-1280.
- [4] Lodge A S, Wu Y J. Constitutive equations for polymer solutions derived from the bead/spring model of rouse and zimm [J]. Rheologica Acta, 1971, 10: 539-553.
- [5] Mcleish T C B. Tube theory of entangled polymer dynamics [J]. Advances in Physics, 2002, 51(6): 1379-1527.
- [6] Waigh T A. Microrheology of complex fluids [J]. Rep on Progress in Physics, 2005, 68(3): 685.
- [7] Graham M D. Fluid dynamics of dissolved polymer molecules in confined geometries [J]. Annual Review of Fluid Mechanics, 2011, 43(1): 273-298.
- [8] Squires T M, Mason T G. Fluid mechanics of microrheology [J]. Annual Review of Fluid Mechanics, 2010, 42(1): 413-438.
- [9] Dusek K, Joanny J F. Polymer characterization: rheology, laser interferometry, electrooptics [M]. Berlin: Springer, 2010: 292.
- [10] Bird R B, Curtiss C F, Armstrong R C, et al. Dynamics of polymeric liquids, kinetic theory [M]. New York: Wiley-Interscience, 1987.
- [11] Larson R G. The rheology of dilute solutions of flexible polymers: progress and problems [J]. Journal of Rheology, 2005, 49(1): 1-70.
- [12] Bhawe A V, Armstrong R C, Brown R A. Kinetic theory and rheology of dilute, nonhomogeneous polymer solutions [J]. The Journal of Chemical Physics, 1991, 95(4):

- 2988-3000.
- [13] Zwanzig R. Nonequilibrium statistical mechanics[M]. New York:Oxford University Press,2001:222.
 - [14] Lozinski A,Owens R G,Phillips T N. The langevin and Fokker-Planck equations in polymer rheology [M] // Glowinski R. Handbook of numerical analysis. Amsterdam:Elsevier,2011:211-303.
 - [15] Öttinger H C. Stochastic processes in polymeric fluids; tools and examples for developing simulation algorithms [M]. Berlin:Springer,1995.
 - [16] Schieber J D. Generalized Brownian configuration fields for Fokker-Planck equations including center-of-mass diffusion[J]. Journal of Non-New Fluid Mechanics, 2006,135(2/3):179-181.
 - [17] Warner H R. Kinetic theory and rheology of dilute suspensions of finitely extendible dumbbells[J]. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1972, 11(3): 379-387.
 - [18] Cohen A. A padé approximant to the inverse langevin function[J]. Rheologica Acta,1991,30(3):270-273.
 - [19] Barrett J W,Suli E. Existence of global weak solutions to some regularized kinetic models for dilute polymers[J]. Multiscale Modeling & Simulation,2007,6(2):506-546.
 - [20] Barrett J W,Suli E. Existence and equilibration of global weak solutions to kinetic models for dilute polymers I; finitely extensible nonlinear bead-spring chains[J]. Mathematical Models and Methods in Applied Sciences,2011, 21(6):1211-1289.
 - [21] Zhang L Y,Zhang H,Zhang P W. Global existence of weak solutions to the regularized Hookean dumbbell model[J]. Communications in Mathematical Sciences, 2008,6(1):83-124.
 - [22] Masmoudi N. Global existence of weak solutions to the fene dumbbell model of polymeric flows[J/OL]. [2010-10-07]. <http://arxiv.org/abs/1004.4015>.
 - [23] Barrett J W,Suli E. Existence of global weak solutions to finitely extensible nonlinear bead-spring chain models for dilute polymers with variable density and viscosity[J]. Journal of Differential Equations, 2012, 253(12): 3610-3677.
 - [24] Li T J,Zhang P W. Mathematical analysis of multi-scale models of complex fluids[J]. Communications in Mathematical Sciences,2007,5(5):1-51.
 - [25] Barrett J W,Suli E. Existence of global weak solutions to Fokker-Planck and Navier-Stokes-Fokker-Planck equations in kinetic models of dilute polymers[J]. Discrete and Continuous Dynamical Systems-Series S, 2010, 3(3):371-408.
 - [26] Bris C Le,Lelièvre T. Micro-macro models for viscoelastic fluids; modelling, mathematics and numerics[J]. Science China Mathematics,2012,55(1):1-34.
 - [27] 方建农,范西俊. 聚合物分子模型的 Brown 动力学模拟[J]. 力学进展,1999(01):112-120.
 - [28] Keunings R. Micro-macro methods for the multi-scale simulation of viscoelastic flow using molecular models of kinetic theory[M] // Binding D M. Rheology Reviews. London:The British Society of Rheology,2004:67-98.
 - [29] Laso M,Öttinger H C. Calculation of viscoelastic flow using molecular models;the CONNFFESSIT approach[J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics,1993,47:1-20.
 - [30] Feigl K,Laso M,Oettinger H C. CONNFFESSIT approach for solving a two-dimensional viscoelastic fluid Problem[J]. Macromolecules,1995,28(9):3261-3274.
 - [31] Bonvin J C. Numerical simulation of viscoelastic fluids with mesoscopic models[D]. Lausanne:EPFL,2000.
 - [32] Jourdain B,Le Bris C,Lelièvre T. On a variance reduction technique for micro-macro simulations of polymeric fluids[J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2004,122(1/2/3):91-106.
 - [33] Le Bris C,Lelièvre T. Multiscale modelling of complex fluids;a mathematical initiation multiscale modeling and simulation in science[M]. Berlin:Springer,2009:49-137.
 - [34] Peterlin A. Hydrodynamics of macromolecules in a velocity field with longitudinal gradient[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters, 1966, 4(4): 287-291.
 - [35] Lielens G,Halin P,Jaumain I,et al. New closure approximations for the kinetic theory of finitely extensible dumbbells[J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics,1998,76(1/2/3):249-279.
 - [36] Lielens G,Keunings R,Legat V. The FENE-L and FENE-LS closure approximations to the kinetic theory of finitely extensible dumbbells[J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics,1999,87(2/3):179-196.
 - [37] Yu P,Du Q,Liu C. From micro to macro dynamics via a new closure approximation to the FENE model of polymeric fluids [J]. Multiscale Modeling & Simulation, 2005,3(4):895-917.
 - [38] Hyon Y,Du Q,Liu C. An enhanced macroscopic closure approximation to the micro-macro FENE model for polymeric materials[J]. Multiscale Modeling & Simulation, 2008,7(2):978-1002.
 - [39] Hulsen M A, Van Heel A P G, Van Den Brule B H A. Simulation of viscoelastic flows using Brownian configuration fields [J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics,1997,70(1/2):79-101.

- [40] Halin P, Lielens G, Keunings R, et al. The Lagrangian particle method for macroscopic and micro-macro viscoelastic flow computations[J]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 1998, 79(2/3): 387-403.
- [41] Gallez X, Halin P, Lielens G, et al. The adaptive Lagrangian particle method for macroscopic and micro-macro computations of time-dependent viscoelastic flows[J]. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 1999, 180(3/4): 345-364.
- [42] Wapperom P, Keunings R, Legat V. The backward-tracking Lagrangian particle method for transient viscoelastic flows[J]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2000, 91(2/3): 273-295.
- [43] Laso M, Ramírez J, Picasso M. Implicit micro-macro methods[J]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2004, 122(1/2/3): 215-226.
- [44] Ramírez J, Laso M. Size reduction methods for the implicit time-dependent simulation of micro-macro viscoelastic flow problems[J]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2005, 127(1): 41-49.
- [45] Prieto J L, Bermejo R, Laso M. A semi-Lagrangian micro-macro method for viscoelastic flow calculations[J]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2010, 165(3/4): 120-135.
- [46] Boyaval S, Bris C L, Maday Y, et al. A reduced basis approach for variational problems with stochastic parameters; application to heat conduction with variable Robin coefficient[J]. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 2009, 198(41/42/43/44): 3187-3206.
- [47] Boyaval S, Bris C L, Lelièvre T, et al. Reduced basis techniques for stochastic problems[J]. *Archives of Computational Methods in Engineering*, 2010, 17(4): 435-454.
- [48] Chinesta F, Ammar A, Falco A, et al. On the reduction of stochastic kinetic theory models of complex fluids[J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Eng*, 2007, 15(6): 639.
- [49] Boyaval S, Lelièvre T. A variance reduction method for parametrized stochastic differential equations using the reduced basis paradigm[J]. *Comm in Mathematical Sciences*, 2010, 8(3): 735-762.
- [50] Jendrejack R M, de Pablo J J, Graham M D. A method for multiscale simulation of flowing complex fluids[J]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2002, 108(1/2/3): 123-142.
- [51] Chauvière C, Lozinski A. Simulation of complex viscoelastic flows using the Fokker-Planck equation: 3D FENE model[J]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2004, 122(1/2/3): 201-214.
- [52] Bungartz H J, Griebel M. Sparse grids[J]. *Acta Numerica*, 2004, 13: 147-269.
- [53] Schwab C, Gittelsohn C J. Sparse tensor discretizations of high-dimensional parametric and stochastic PDEs[J]. *Acta Numerica*, 2011, 20: 291-467.
- [54] Delaunay P, Lozinski A, Owens R G. Sparse tensor-product Fokker-Planck-based methods for nonlinear bead-spring chain models of dilute polymer solutions[M]// Bandrauk A D, Delfour M C, Bris C L. High-dimensional partial differential equations in science and engineering. New York: AMS, 2007: 73-89.
- [55] Dijkema T, Schwab C, Stevenson R. An adaptive wavelet method for solving high-dimensional elliptic PDEs[J]. *Constructive Approximation*, 2009, 30(3): 423-455.
- [56] Achdou Y, Pironneau O. Computational methods for option pricing[M]. Philadelphia: SIAM, 2005.
- [57] Ammar A, Mokdad B, Chinesta F, et al. A new family of solvers for some classes of multidimensional partial differential equations encountered in kinetic theory modeling of complex fluids[J]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2006, 139(3): 153-176.
- [58] Ryckelynck D, Chinesta F, Cueto E, et al. On the a priori model reduction: overview and recent developments[J]. *Archives of Computational Methods in Engineering*, 2006, 13(1): 91-128.
- [59] Chinesta F, Ladeveze P, Cueto E. A short review on model order reduction based on proper generalized decomposition[J]. *Archives of Computational Methods in Engineering*, 2011, 18(4): 395-404.
- [60] Chinesta F, Ammar A, Leygue A, et al. An overview of the proper generalized decomposition with applications in computational rheology[J]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2011, 166(11): 578-592.
- [61] Chinesta F. Natural element method for the simulation of structures and processes[M]. Singapore: Wiley-ISTE, 2011.
- [62] Öttinger H C. On the stupendous beauty of closure[J]. *Journal of Rheology*, 2009, 53(6): 1285-1304.
- [63] Beris A N, Edwards B J. Thermodynamics of flowing systems; with internal microstructure[M]. New York: Oxford University Press, 1994.
- [64] Verleye V, Couniot A, Dupret F. Prediction of fibre orientation in complex injection moulded parts[M]. New York: CSA, 1993: 139-163.
- [65] Du Q, Liu C, Yu P. FENE dumbbell model and its several linear and nonlinear closure approximations[J]. *Multiscale Modeling & Simulation*, 2005, 4(3): 709-731.
- [66] Öttinger H C. Gaussian approximation for Hookean dumbbells with hydrodynamic interaction; translational

- diffusivity[J]. Colloid & Polymer Science, 1989, 267(1): 1-8.
- [67] Ranganathan P. Predicting the rheological properties of dilute polymer solutions using bead-spring models; Brownian dynamics simulations and closure approximations[D]. Melbourne: Monash University, 2005.
- [68] IlG P. Reduced description of kinetic models of polymer dynamics[D]. Zurich: ETH, 2001.
- [69] IlG P, Karlin I V, Öttinger H C. Canonical distribution functions in polymer dynamics. I. Dilute solutions of flexible polymers[J]. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 2002, 315(3/4): 367-385.
- [70] Wang H, Li K, Zhang P. Crucial properties of the moment closure model FENE-QE[J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2008, 150(2/3): 80-92.
- [71] Hyon Y, Carrillo J A, DU Q, et al. A maximum entropy principle based closure method for macro-micro models of polymeric materials[J]. Kinetic and related models, 2008, 1(2): 171-184.
- [72] Gorban A N, Karlin I V. Invariant manifolds for physical and chemical kinetics[M]. Berlin: Springer, 2005.
- [73] Allan N K. Dissipative hamiltonian systems; a unifying principle[J]. Physics Letters A, 1984, 100(8): 419-422.
- [74] Morrison P J. A paradigm for joined Hamiltonian and dissipative systems[J]. Physica D: Nonlinear Phenomena, 1986, 18(1/2/3): 410-419.
- [75] Miroslav G, Öttinger H C. Dynamics and thermodynamics of complex fluids. I. Development of a general formalism[J]. Physical Review E, 1997, 56(6): 6620-6632.
- [76] Öttinger H C, Grmela M. Dynamics and thermodynamics of complex fluids. II. Illustrations of a general formalism [J]. Physical Review E, 1997, 56(6): 6633-6655.
- [77] Öttinger H C. Beyond equilibrium thermodynamics[M]. New Jersey: Wiley-Interscience, 2005.

Recent Progresses in the Micro-macro Models for Dilute Polymer Solutions

LI Jun-jie^{1,3}, ZHANG Ying^{2,3*}

(1. School of Mathematical Science, Xiamen University, 2. College of Materials, Xiamen University,
3. Fujian Key Laboratory of Advanced Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The structural rheological models for dilute polymer solutions provide an fundamental basis in multiscale modelling of complex fluids. The quasilinear, quasi-equilibrium and lack of rigorousness in mathematics are limits of these models. This paper focuses mainly on the recent progresses in mathematical formulations of dilute polymer solutions, including deterministic and stochastic micro-macro models. The researches related to mathematical analysis, numerical simulation, model reduction and closure approximation on the two types of models are summarized.

Key words: Micro-macro models; Brownian dynamic simulation; variance reduction; dimension curse; closure approximation